

661066-67

PURPOSE: To obtain thermal recording sheet enhanced in **light resistance of a colored dye**, and having a sensitivity comparable to that of a conventional thermal recording sheet, by dispersing a colorless **dye** included by **cyclodextrin** and an acidic substance for converting the colorless **dye** into a colored **dye** when being heated, in a binder.

CONSTITUTION. A color forming layer 4 comprises a colorless **dye 1** included by cyclodextrin and an acidic substance 2 which are dispersed in a binder. When being heated by a thermal head 6, the colorless **dye 1** is converted into a colored **dye** in the included state under the function of the acidic substance 2. Since the colored **dye** thus formed remains in the state of being included by **cyclodextrin** and the yield of fluorescence of the **dye** is increased, the probability of the transition from the excited singlet to the triplet state of the **dye** is decreased, resulting in that the quantity

Page 29 of 49

of excited triplets is reduced. The colorless **dye** may be leuco methylene blue, leuco malachite green or the like, while the acidic substance may be bisphenol A, boric acid, nickel nitrate or the like.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A)

昭62-97881

⑭ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑮ 公開 昭和62年(1987)5月7日

B 41 M 5/18

1 0 1

7447-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 感熱記録シート

⑰ 特 願 昭60-236,4

⑱ 出 願 昭60(1985)10月23日

⑲ 発 明 者 円 満 子 公 術 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑳ 発 明 者 安 藤 虎 彦 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

㉑ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉒ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

感熱記録シート

##### 2. 特許請求の範囲

(1) シクロデキストリンに包接された無色染料と、この無色染料を加熱により有色染料に変換させる酸性物質を溶着剤中に分散させた感熱記録シート。

(2) 無色染料がロイコ染料である特許請求の範囲第1項記載の感熱記録シート。

(3) 無色染料がベンゾイルロイコメチレンブルーである特許請求の範囲第1項または第2項記載の感熱記録シート。

(4) シクロデキストリンは $\beta$ -シクロデキストリンである特許請求の範囲第1項ないし第3項の何れかに記載の感熱記録シート。

(5) 酸性物質が硝酸エフケルである特許請求の範囲第1項～第4項記載の何れかに記載の感熱記録シート。

##### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

この発明は、各種プリンタ、ファクシミリ等に使用される感熱記録シートに関するものである。

#### (従来の技術)

感熱記録シートは通常加熱によつて発色するいわゆる感熱発色層を支持体、例えば紙の表面に形成した記録材料であつて、加熱にはサーマルヘッドを内蔵したサーマルプリンタなどが用いられる。上記のような記録材料を用いる感熱記録方法は図書、文書などの複写に用いられている他、電子計算機、ファクシミリ、計測機などの出力記録にも用いられている。感熱記録シートとして従来は例えば特開明57-6793号公報にみられるように第2図のようなものがあつた。図において、(2)は酸性物質、(3)は無色染料、(4)は発色層、(5)は支持体、(6)は感熱ヘッド、(7)は発色部分である。発色層(4)は溶着剤中に酸性物質(2)と無色染料(3)を分散させたものである。

次に動作について説明する。感熱ヘッド(6)によつて加熱された酸性物質(2)は溶着し、無色染料(3)

と反応して無色染料が有色染料に変換される見色する。

(発明が解決しようとする問題点)

従来の感熱記録シートは以上のように構成されているが、無色染料が酸性物質により変換された有色染料は、これは通常塩基性染料とされているが、一般に耐光性が悪いという問題点があった。なお、これは恐らく一重項状態に対する感受性が強いせいと思われる。

この発明は上記のような問題点を解決するためになされたもので、無色染料から変換された有色染料の耐光性を向上させると共に感度が従来のものと同程度の感熱記録シートを得ることを目的としている。

(問題点を解決するための手段)

この発明に係る感熱記録シートはシクロデキストリンに包埋された無色染料と、この無色染料を加熱により有色染料に変換させる酸性物質を結着剤中に分散させたものである。

(作用)

退色は励起三重項を経由して行なわれており、この三重項の電が滅れば染料の光退色速度は小さくなる。このため感熱記録シートの発色部分の耐光性が向上すると思われる。

この発明に用いられる無色染料としては、ロイコメチレンブルー、ロイコマラカイトグリーン、クリスタルバイオレットラクトン、ローダミン3ラクトム等が挙げられる。

またシクロデキストリンとしては、 $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ - $\delta$ - $\epsilon$ - $\zeta$ - $\eta$ - $\theta$ - $\iota$ - $\kappa$ - $\lambda$ - $\mu$ - $\nu$ - $\xi$ - $\omicron$ - $\pi$ - $\rho$ - $\sigma$ - $\tau$ - $\upsilon$ - $\phi$ - $\chi$ - $\psi$ - $\omega$ 等が挙げられる。

また、結着剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、でんぷん、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、メチルセルロース等が挙げられる。

さらに酸性物質としては、ビスフェノールA、ホウ酸、シウ酸、マレイン酸、タエン酸、マリチル酸、ステアリン酸、硝酸亜鉛、硝酸ニフケルなどを挙げられる。

実施例1

この発明における無色染料は、酸性物質と反応してシクロデキストリンに包埋されたままの状態、有色染料に変換されるのでケイ光収率増大に伴なり励起一重項から励起三重項への遷移の確率が小さくなり耐光性が向上する。

(実施例)

以下、この発明の一実施例を図について説明する。第1図において、(1)はシクロデキストリンに包埋された無色染料で、発色層(4)は結着剤中に無色染料(1)と酸性物質(2)を分散させたものである。

次に動作について説明する。感熱ヘッド(3)によつて加熱されると酸性物質(2)の働きによつて、シクロデキストリンに包埋された無色染料は包埋されたままに有色染料に変換される。この時シクロデキストリンの存在により有色染料への変換速度は影響を受けない。形成された有色染料はシクロデキストリンに包埋されたままの状態に染料のケイ光収率が増大することにより、染料の励起一重項から三重項状態への遷移の確率が小さくなり、結果として励起三重項の量が少なくなる。染料の

ベンゾイルロイコメチレンブルー0.5重量部、 $\beta$ -シクロデキストリン2重量部をジメチルスルホキシド100重量部に溶解した後、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去する。このものを2.5重量部と100重量部の10%ポリビニルアルコール水溶液をボールミルで一昼夜攪拌する。このものに1重量部の硝酸ニフケルを加え、最終厚さ10 $\mu$ mになるように上質紙ヘワイヤバーで塗布し、室温で乾燥する。できた感熱記録紙へ150℃に預めた分割を5秒間おくと、OD(吸光度)1.1の青い印字が得られた。この印字の半分をアルミホイルで覆い、150mW/cm<sup>2</sup>の光強度の超高圧水銀灯光を30分間照射しても、照射部と非照射部の区別がつかなかった。

実施例2

ロイコマラカイトグリーン0.5重量部、 $\beta$ -シクロデキストリン2重量部をジメチルスルホキシド100重量部に溶解した後、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去する。このものを2.5重量部と100重量部の10%ポリビニルピロリドン水溶液をボールミルで一昼夜攪拌する。このものに1重量部ビス

フェノールAを加え、最終厚さ15 $\mu$ mになるように上質紙へワイヤバーで塗布し、室温で乾燥する。できた感光記録紙へ100℃に加熱した分銅を5秒間おくとOD09の緑色の印字が得られた。印字の半分をアルミホイルで覆い、150 mW/cm<sup>2</sup>の光強度の超高圧水銀灯光を30分間照射しても、照射部と非照射部の区別はつかなかった。

#### 比較例

ベンゾイルロイコメチレンブルー OD重量部と100重量部の10%ポリビニルアルコール水溶液をボールミルで一晩攪拌する。このものに1重量部の硝酸ニッケルを加え、最終厚さ10 $\mu$ mになるように上質紙へワイヤバーで塗布し、室温で乾燥する。できた感光記録紙へ150℃に覆めた分銅を5秒間おくとOD12の青い印字が得られ、実施例1とはほとんど同じ感度であることが判つた。この印字の半分をアルミホイルで覆い、150 mW/cm<sup>2</sup>の光強度の超高圧水銀灯光を10分間照射すると、照射部の退色が認められた。

以上2つの実施例と比較例との比較から、両実

施例において従来の光感度はほとんど変わらず、印字後の耐光性は優れているということが明らかである。

#### (発明の効果)

以上のように、この発明によればシクロデキストリンに包埋された無色染料と、この無色染料を加熱により有色染料に変換させる阻性物質を結晶剤中に分散させたので、印字後の耐光性に優れ、かつ光感度も従来のものと同等度の感光記録シートが得られるという効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

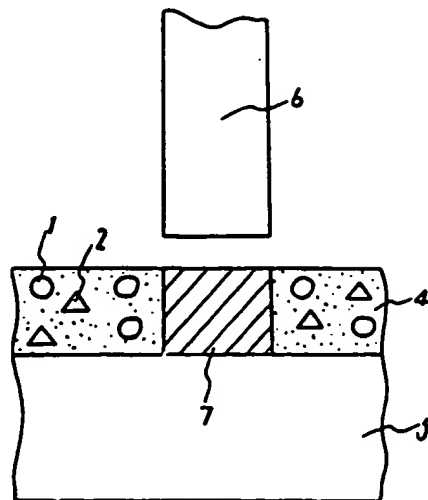
第1図はこの発明の一実施例による感光記録シートを示す断面図、第2図は従来の感光記録シートを示す断面図である。

図において、(1)はシクロデキストリンに包埋された無色染料、(2)は阻性物質、(4)は発色剤、(5)は支持体、(6)は感光ヘッド、(7)は発色部分である。

なお、図中、同一符号は同一又は相当部分を示す。

代理人 大 岩 増 雄

第1図



- 1: 無色染料
- 2: 阻性物質
- 4: 発色剤
- 5: 支持体
- 6: 感光ヘッド
- 7: 発色部分

第 2 図

